

DERWENT-ACC-NO: 1992-238955

DERWENT-WEEK: 199229

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Forming capacitor dielectric film for semiconductor memory device - by forming silicon nitride film with mixt. of silane gas and ammonia gas, and depositing tantalum oxide film with gas mixt. NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: NEC CORP[NIDE]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0287805 (October 25, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES MAIN-IPC			
JP 04162527A	June 8, 1992	N/A	005
H01L 021/314			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP04162527A	N/A	1990JP-0287805
October 25, 1990		

INT-CL (IPC): H01L021/314; H01L027/04 ; H01L027/108

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS:

FORMING CAPACITOR DIELECTRIC FILM SEMICONDUCTOR MEMORY DEVICE
FORMING SILICON
NITRIDE FILM MIXTURE SILANE GAS AMMONIA GAS DEPOSIT TANTALUM
OXIDE FILM GAS
MIXTURE NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: L03 U11 U12 U13 U14

CPI-CODES: L03-G04A; L04-C12A; L04-C12B;

EPI-CODES: U11-C05B2; U11-C05B5; U11-C05G1B; U12-C02A1; U12-Q;
U13-C04B1A;
U14-A03B4;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-107364

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-182028

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-162527

⑤Int.Cl.⁵H 01 L 21/314
27/04
27/108

識別記号

府内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)6月8日

M 8518-4M
C 7514-4M

8624-4M H 01 L 27/10 325 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④発明の名称 容量絶縁膜の形成方法

②特 願 平2-287805

②出 願 平2(1990)10月25日

③発明者 神山聰 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

④出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑤代理人 弁理士菅野中

明細書

1. 発明の名称

容量絶縁膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硅化シリコン膜形成工程と、酸化タンタル膜形成工程とを有する容量絶縁膜の形成方法であって、

硅化シリコン膜形成工程は、シラン系の原料ガスとアンモニア (NH_3) ガスとを用いた熱化学反応により硅化シリコン (Si_3N_4) 膜を形成する工程であり、

酸化タンタル膜形成工程は、ハロゲン系のタントラム原料ガスと亜酸化窒素 (N_2O) ガスとを用いたプラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する工程であることを特徴とする容量絶縁膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体に用いる薄膜の形成方法に関し、特に容量絶縁膜の形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

DRAM素子では、 α 線によるソフトエラーを防止するため、セル面積の微細化によるメモリセル当たりの信号電荷量は、少なくとも $30 \text{ fF}/\text{セル}$ 以上の値が必要とされる。84MDRAM以上の超LSIメモリにおいては、この信号電荷量を確保するため、スタック、トレンチなどの三次元構造の導入および高誘電率膜の導入が必須となる。高誘電率膜の中で、特に酸化タンタル膜は多くの研究がなされており、従来の酸化タンタル膜の形成技術の一つとして、塗化タンタル ($TaCl_5$) ガスと亜酸化窒素ガスによるアラズマ化学反応を用いた形成方法がある。第1図に示す装置を用いた酸化タンタル膜の形成方法の手順を以下に説明する。ヒーター107により熱せられた氧化室108の塗化タンタルガスは、キャリアガスであるアルゴンガスと共に反応室112へ導入され、亜酸化窒素ガスはバルブ116を通し反応室112へ導入される。ヒーター108により基板ホルダ111は熱せられており、高周波電源109をオンすることにより導入

した塗化タンタルガスと亜酸化窒素ガスのアラズマ化学反応が生じ、ウェハ110 それぞれの基板表面上で酸化タンタル膜が形成される。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述した従来のアラズマ化学反応による酸化タンタル膜の形成方法では以下に述べる問題点がある。

先にも述べたが、超LSIメモリの微細化に伴い、スタックなど三次元構造の導入および酸化タンタル膜など高誘電率膜の導入が必須とされる。64MDRAMにおいては、セル面積当たり約30fF以上 の信号電荷量を確保するには、少なくとも $10\text{ fF}/\mu\text{m}^2$ (SiO_2 換算膜厚にして35Å) 以上の容量値が得られる絶縁膜が必要とされる。しかし、従来方法により単結晶シリコンあるいは多結晶シリコン上へ酸化タンタル膜を形成した場合、反応初期に単結晶あるいは多結晶シリコン上で、酸化シリコン膜 (SiO_2) が30~40Å形成され、容量値は最大でも $7\text{ fF}/\mu\text{m}^2$ (SiO_2 換算膜厚にして50Å) 程度しか達成されない。これは、

する工程であり、

酸化タンタル膜形成工程は、ハロゲン系のタンタル原料ガスと亜酸化窒素 (N_2O) ガスとを用いたアラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する工程である。

〔作用〕

シラン系の原料ガスとアンモニアガスとを用いて、熱化学反応により窒化シリコン膜を形成し、次いでハロゲン系のタンタル原料ガスと亜酸化窒素ガスとを用いて、アラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する。

〔実施例〕

次に本発明について図面を参照して説明する。

(実施例1)

第1図は、本発明に用いた酸化タンタル膜を形成する装置を示す模式的構造図である。

図において、101は、キャリアガスであるアルゴンガスの導入管、102は、亜酸化窒素ガス導入管、103は、水素ガスの導入管、104は、フロンガス導入管、105は、アルゴンガス導入管である。

膜形成にアラズマ化学反応を用いているため、反応初期に単結晶シリコンあるいは多結晶シリコンのシリコンがアラズマ中のイオンなどによりスピターリングされ、このスピターリングされたシリコンと亜酸化窒素ガスとが反応を起こし、酸化シリコン膜が形成されるためである。したがって、従来方法により形成される酸化タンタル膜の容量値は、64MDRAM以上の超LSIメモリに適用することは困難である。

本発明の目的は、64MDRAM以上の超LSIメモリに適用することが可能な容量絶縁膜の形成方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明に係る容量絶縁膜の形成方法においては、窒化シリコン膜形成工程と、酸化タンタル膜形成工程とを有する容量絶縁膜の形成方法であって、

窒化シリコン膜形成工程は、シラン系の原料ガスとアンモニア (NH_3) ガスとを用いた熱化学反応により窒化シリコン (Si_3N_4) 膜を形成

106は気化室、107、108はヒータ、109は高周波電源、110はウェハ、111は基板ホルダ、112は反応室、113は真空ポンプ、114は排気口である。115、116、117、118、119、120は、バルブである。

本発明に用いた容量絶縁膜の形成方法は、第1図の装置を用いて以下の手順で行った。

まず、モノシラン (SiH_4) ガスおよびアンモニアガスあるいはジクロールシラン (SiH_2Cl_2) ガスおよびアンモニアガスを用いた熱化学反応により、ウェハ表面上へ20~30Åと非常に薄い窒化シリコン膜を形成する。次に、同ウェハ表面上へ塗化タンタルガスと亜酸化窒素ガスとを用いたアラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する。ここで、形成方法は、先の従来技術で述べた方法を用いると良い。また、上記の酸化タンタル膜の形成方法において、水素ガスを成膜形成時に導入することにより、酸化タンタル膜の品質を向上できる。これは、ハロゲン系のタンタル原料ガスと導入された水素とが化学反応を起こし、

水素を用いない場合に比べ、酸化タンタル膜中に含まれる不純物を少なくできるためである。

酸化タンタル膜の成長条件として、ヒータ107による塗化タンタルガス導入管の加熱温度は50～300℃、ヒータ108による反応室112の成長温度は100～600℃、亜酸化窒素ガス流量は0.1～5.0SLM、キャリアガスであるアルゴンガス流量は1～100SCCH、水素ガス流量は0.0～3.0SLM、圧力は0.1～10.0Torr、プラズマ化学反応を生じさせる高周波電源109の条件として周波数50kHz～13.56MHz、パワー30～500Wで行なうのが一般的であるが、他の条件でも本発明の効果はある。

また、フロン(CF₄)ガスなどフッ素系ハロゲン化合物を用いたプラズマ化学反応により反応室内の洗浄を行なうと、酸化タンタル膜を再現性良く形成できる。洗浄法として、CF₄ガスのみで行なう場合とCF₄ガスと酸素(O₂)ガスとを用いた場合がある。条件として、CF₄ガスの流量は0.1～50SLM、酸素ガスの流量は0.0～2.0SLM、さらにプラズマ化学反応を生じさせる高

周波電源は、周波数50kHz～13.56MHz、パワー30～500Wで行なうのが適しているが、他の条件でも本発明の効果はある。

本発明および従来方法により形成した容量絶縁膜の膜厚に対する誘電率ε_rの変化を第2図に示す。ここで、第2図中のA曲線は本発明により形成した容量絶縁膜の膜厚に対する誘電率ε_rの変化、B曲線は従来方法により形成された容量絶縁膜の膜厚に対する誘電率ε_rの変化をそれぞれ表している。図から本発明により形成された容量絶縁膜のほうが、従来方法により形成された膜に比べて、同じ膜厚に対する誘電率ε_rは大きくなっている。特に64MDRAM以上の実デバイスで適用される100nm程度の膜厚においては、誘電率ε_rが約2.0倍ほど異なっている。これは、先にも述べたが従来方法では酸化タンタル膜／シリコン基板界面で30～40nm程度の厚い酸化シリコン膜が反応初期に形成されるため、誘電率ε_rは小さくなるが、本発明により形成される容量絶縁膜では界面付近の酸化膜は10nm以下と非常に薄くしか

形成されないため、誘電率ε_rは小さくならない。

(実施例2)

本発明に用いた酸化タンタル膜を容量デバイスに適用した場合のプロセスフローチャートを第3図(a)、(b)、(c)に示す。第3図において、301はシリコン基板、302は不純物拡散層、303はゲート電極、304は酸化膜、305はスタックポリシリコン、306は電子分離用酸化膜、307は容量絶縁膜および308はアレート電極である。第3図(a)に示すように、シリコン基板301上に電子分離用酸化膜306および酸化膜304で覆われたゲート電極303を形成後リンドープしたスタックポリシリコン305を堆積し、バターン化する。

次に第3図(b)に示すように、上述した試料上へ、モノシランガスあるいはジクロールシランガスとアンモニアガスとを用いた熱化学反応により20nm程度の薄い窒化シリコン膜を形成し、さらにハロゲン系のタンタル原料ガスと亜酸化窒素ガスとを用い、プラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する。ここで、容量絶縁膜の形成条件は、

上述したものと同一条件で行なった。

第3図(c)は上記の試料へアレート電極308として、タンゲステン膜を形成したものである。

上述したプロセスフローにより作製した試料のセルサイズに対する容量値の変化を第4図に示す。ここで、第4図のA曲線は本発明により形成した容量絶縁膜を用いた場合、B曲線は従来方法により形成した容量絶縁膜を用いた場合の結果をそれぞれ示している。第4図から本発明により形成した膜の容量値のほうが、従来方法により形成した膜のそれと比べて約2.0倍程度大きくなってしまっており、64MDRAMで用いられるセルサイズ1.6μmで30fFとα線によるソフトエラーを防止するのに必要な容量値が得られているのがわかる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明はシラン系の原料ガスとアンモニアガスとを用いた熱化学反応により窒化シリコン膜を形成する工程と、続いてハロゲン系のタンタル原料ガスと亜酸化窒素ガスとを用いて、プラズマ化学反応により酸化タンタル膜

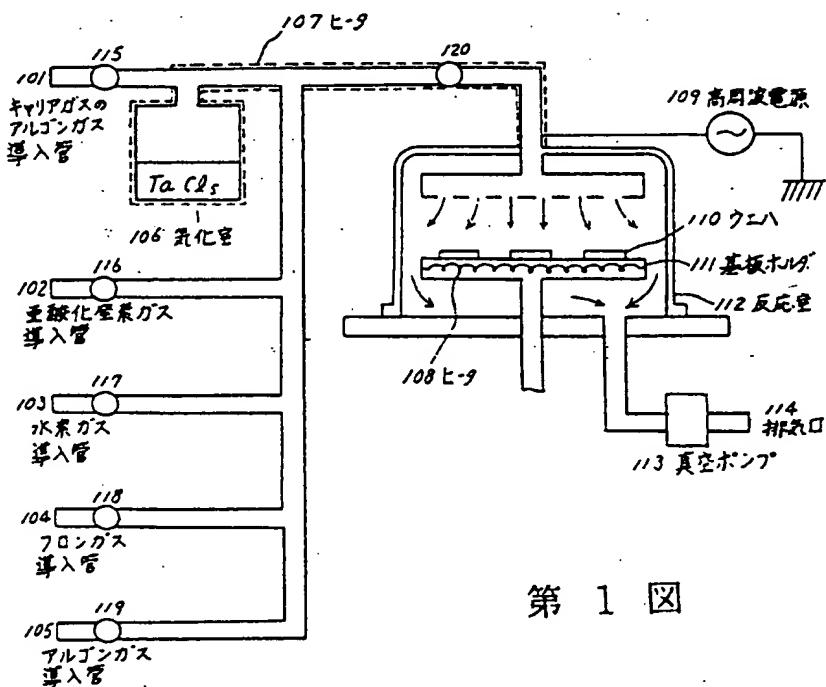
を形成する工程とからなる容量絶縁膜の形成方法であり、従来技術と比較して容量値の大きい容量絶縁膜を形成できる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

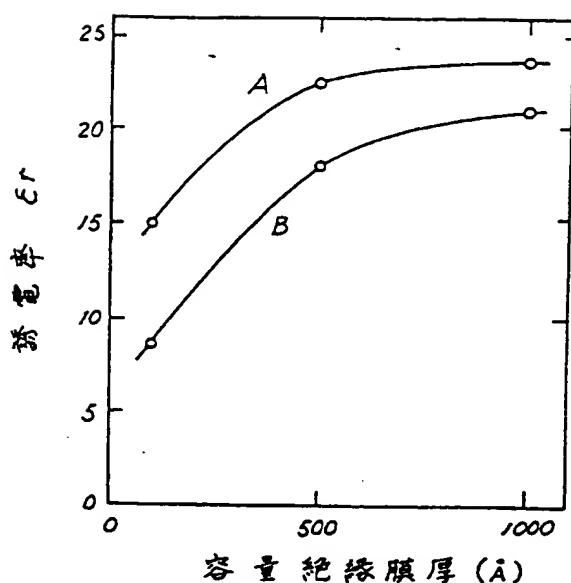
第1図は、本発明に用いた酸化タンタル膜を形成する装置の模式的構造図、第2図は、本発明および従来技術により形成された酸化タンタル膜の膜厚に対する誘電率ε_rの変化を示す図、第3図(a), (b), (c)は、デバイス作製のアロセスフローチャート、第4図は、本発明および従来技術を用いて形成した容量絶縁膜をデバイスに適用した場合のセルサイズに対する容量値の変化を示す図である。

- 101 … キャリアガスであるアルゴンガスの導入管
- 102 … 亜酸化窒素ガス導入管
- 103 … 水素ガスの導入管
- 104 … フロンガス導入管
- 105 … アルゴンガス導入管
- 106 … 氧化室
- 107, 108 … ヒータ
- 109 … 高周波電源
- 110 … ウエハ
- 111 … 基板ホール
- 112 … 反応室
- 113 … 真空ポンプ
- 114 … 排気口
- 115, 116, 117, 118, 119, 120 … バルブ
- 301 … シリコン基板
- 302 … 不純物遮蔽層
- 303 … ゲート電極
- 304 … 酸化膜
- 305 … スタックポリシリコン
- 306 … 素子分離用酸化膜
- 307 … 容量絶縁膜
- 308 … プレート電極

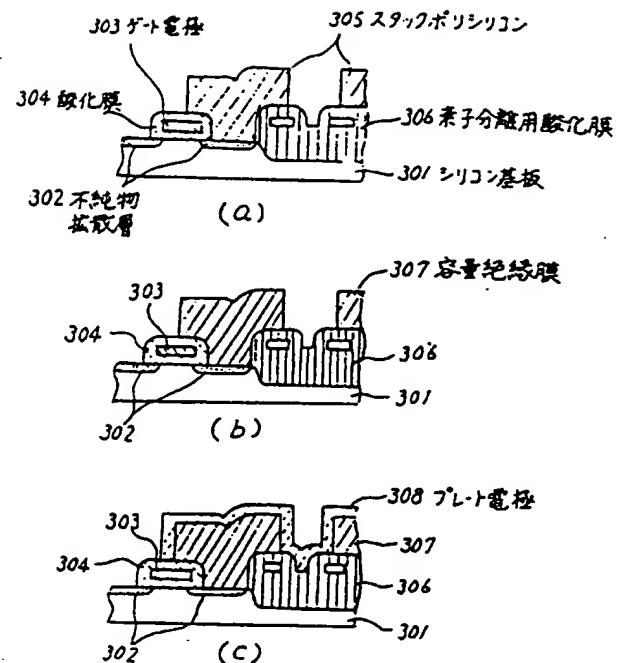
特許出願人 日本電気株式会社
代理人弁理士菅野中



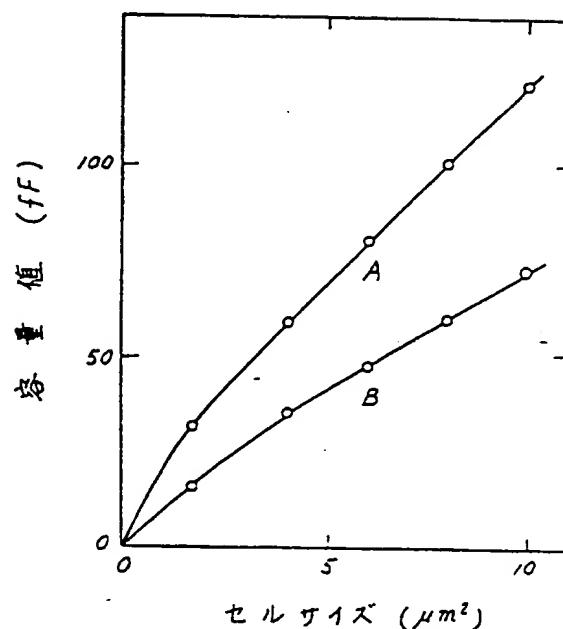
第1図



第 2 図



第 3 図



第 4 図